

20. 1. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

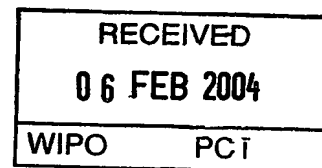
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 3 9 2 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 6 3 9 2 1]

出 願 人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):

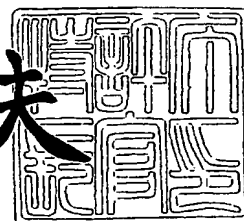


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P022006

【提出日】 平成14年12月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/016
H01G 9/058
H01G 13/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 恒川 雅行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 進藤 忠文

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808512

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用の分極性電極及びその製造方法、
並びに電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一対の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入した電気二重層キャパシタにおける、電極活物質層が少なくとも集電体の一方の面へパターン状に設けられた分極性電極において、該パターン形状が少なくとも集電体の長辺方向へ間欠的に形成されてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用の分極性電極。

【請求項2】 パターン状の電極活物質層が集電体の両面に設けられ、両面のパターン形状が同じであるか、又は異なっていることを特徴とする請求項1記載の電気二重層キャパシタ用の分極性電極。

【請求項3】 少なくとも一対の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入した電気二重層キャパシタにおける、分極性電極の製造方法において、少なくとも、a) 集電体を準備する工程と、b) 電極活物質組成物を準備する工程と、c) 該電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程と、d) 該パターン状の電極活物質層が形成された集電体をプレスする工程と、e) 所定の大きさに切断する工程と、からなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法。

【請求項4】 少なくとも一対の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入した電気二重層キャパシタにおける、電極活物質層が少なくとも集電体の一方の面へパターン状に設けられ、該パターン形状が少なくとも集電体の長辺方向へ間欠的に形成されてなる分極性電極の製造方法において、少なくとも、a) 集電体を準備する工程と、b) 電極活物質組成物を準備する工程と、c') 該電極活物質組成物をダイヘッドで間欠的に供給するダイコート法を用いて、前記電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程と、d) 該パターン状の電極活物質層が形成された集電体をプレスする工程と、

e) 所定の大きさに切断する工程と、からなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法。

【請求項5】 上記c) 電極活物質組成物をダイヘッドへ間欠的に供給するダイコート法で、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程が、c'') 電極活物質組成物をダイヘッドへ連続的に供給し、ダイヘッド及び／又は集電体を離間、接近させて塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程、であることを特徴とする請求項4記載の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法。

【請求項6】 少なくとも一対の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入した電気二重層キャパシタにおける、電極活物質層が少なくとも集電体の一方の面へパターン状に設けられ、該パターン形状が少なくとも集電体の長辺方向へ間欠的に形成されてなる分極性電極の製造方法において、少なくとも、a) 集電体を準備する工程と、b) 電極活物質組成物を準備する工程と、c''') 該電極活物質組成物を第1のロール上へ供給しコンマヘッドで掻き取って所定量とし、該所定量の電極活物質組成物を第2ロール上に沿って走行する集電体へ転移させるコンマリバース法で、前記所定量の電極活物質組成物を第2ロール上に沿って走行する集電体へ転移させる際に、第2ロールを第1ロールから離間、接近させることで、前記第2ロール上の集電体へ前記電極活物質組成物の塗布部と非塗布部とを設けることで、前記電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定期間で塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程と、d) 該パターン状の電極活物質層が形成された集電体をプレスする工程と、e) 所定の大きさに切断する工程と、からなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法。

【請求項7】 少なくとも一対の請求項1～2のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項8】 請求項3～6のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法で製造した少なくとも一対の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電気二重層キャパシタに関し、さらに詳しくは、活性炭をより多く含む電極活物質層を設けても集電抵抗が少なく高容量を有する電気二重層キャパシタ用の分極性電極及びその製造方法、並びに電気二重層キャパシタに関するものである。

【0002】**【従来技術】**

(技術の背景) 電気二重層キャパシタはコンデンサの1種で、金属箔集電体へ電極活物質層を設けて電極とし、該電極の一对の間へセパレータを介して、巻き回したものである。小型で大容量、かつ、過充放電に耐え、また、使用する材料的にも環境負荷が少ない。従来、電気二重層キャパシタはビデオ、オーディオ、などの電子機器のメモリーのバックアップ用、携帯機器の電池交換時の補助電源、太陽電池を使用して時計や表示灯機器の蓄電源などに用いられている。近年、小型、大容量、大電流を活かして、自動車や電子機器の小型モータやセルモータの起動電源として期待されている。さらなる大容量化のため、一定体積中により多くの電極活物質が入られる電極が求められている。

【0003】

(先行技術) 従来、活性炭を導電助剤やバインダと混合し、アルミニウム箔や銅箔の集電体へ塗布し乾燥し圧延し、高密度化させた分極性電極を所定の大きさに裁断して電極とし、該電極の一对とセパレータを介して巻き回し、電解液と共に所定の電池ケースへ入れた電気二重層キャパシタが知られている(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照)。しかしながら、集電体の厚さを薄くすることはすでに限界に近い。また、一定の体積の電池ケース内へより多くの活性炭を入れるために、電極の単位面積当りの活性炭の塗布量を増加すると、導電パスを十分に確保できず抵抗が増してしまい、電気を取り出すタブを溶接する部分を残しながら塗布量を増加するのは困難であるという欠点がある。

また、集電体の両面へ電極活物質層を形成するものが知られている(例えば、

特許文献4、特許文献5参照。)。しかしながら、該電極活物質層はストライプ状で、幅方向のみは規制できるが、表裏で異なるパターンにはできないし、そのパターンは限定されたものである。また、圧延プレス時の高圧を受けると、ストライプ状の塗布部と非塗布部の厚さの違いでシワが発生するという欠点がある。

【0004】

- | | |
|---------|------------------|
| 【特許文献1】 | 特開平3-280518号公報 |
| 【特許文献2】 | 特開平8-293443号公報 |
| 【特許文献3】 | 特開平8-107045号公報 |
| 【特許文献4】 | 特開平8-990056号公報 |
| 【特許文献5】 | 特開2000-202358号公報 |

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明はこのような問題点を解消するためになされたものである。その目的は、電極活物質層をパターン化して形成することで、活性炭をより多く含む電極活物質層を設けても集電抵抗が少なく高容量を有する電気二重層キャパシタ電極及びその製造方法、並びに電気二重層キャパシタを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、請求項1の発明に係わる電気二重層キャパシタ用の分極性電極は、少なくとも一対の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入した電気二重層キャパシタにおける、電極活物質層が少なくとも集電体の一方の面へパターン状に設けられた分極性電極において、該パターン形状が少なくとも集電体の長辺方向へ間欠的に形成されてなるように、請求項2の発明に係わる電気二重層キャパシタ用の分極性電極は、パターン状の電極活物質層が集電体の両面に設けられ、両面のパターン形状が同じであるか、又は異なっているように、したものである。本発明によれば、集電体の片面又は両面へ、パターン状の電極活物質層を有し、該パターンの形状や表裏で異なるパターンにもできる。その結果、単位面積当りの電極活物質量を増加することができ、さらに高密度化するための圧延プレス時の高圧でもシワが発生せず、周期的な非塗布部へタブを

溶接できるので導電パスが確保でき抵抗が増加しない電気二重層キャパシタ用の分極性電極が提供される。

請求項3の発明に係わる電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法は、少なくとも一对の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入した電気二重層キャパシタにおける、分極性電極の製造方法において、少なくとも、a) 集電体を準備する工程と、b) 電極活物質組成物を準備する工程と、c) 該電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程と、d) 該パターン状の電極活物質層が形成された集電体をプレスする工程と、e) 所定の大きさに切断する工程と、からなるように、請求項4の発明に係わる電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法は、少なくとも一对の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入した電気二重層キャパシタにおける、電極活物質層が少なくとも集電体の一方の面へパターン状に設けられ、該パターン形状が少なくとも集電体の長辺方向へ間欠的に形成されてなる分極性電極の製造方法において、少なくとも、a) 集電体を準備する工程と、b) 電極活物質組成物を準備する工程と、c') 該電極活物質組成物をダイヘッドで間欠的に供給するダイコート法を用いて、前記電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程と、d) 該パターン状の電極活物質層が形成された集電体をプレスする工程と、e) 所定の大きさに切断する工程と、からなるように、請求項5の発明に係わる電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法は、上記c) 電極活物質組成物をダイヘッドへ間欠的に供給するダイコート法で、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程が、c'') 電極活物質組成物をダイヘッドへ連続的に供給し、ダイヘッド及び／又は集電体を離間、接近させて塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程、であるように、請求項6の発明に係わる電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法は、少なくとも一对の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入した電気二重層キャパシタにおける、電極活物質層が少なくとも集電体の一方の面へパターン状に設けられ、該パターン形状が少なくとも

集電体の長辺方向へ間欠的に形成されてなる分極性電極の製造方法において、少なくとも、a) 集電体を準備する工程と、b) 電極活物質組成物を準備する工程と、c' ' ') 該電極活物質組成物を第1のロール上へ供給しコンマヘッドで掻き取って所定量とし、該所定量の電極活物質組成物を第2ロール上に沿って走行する集電体へ転移させるコンマリバース法で、前記所定量の電極活物質組成物を第2ロール上に沿って走行する集電体へ転移させる際に、第2ロールを第1ロールから離間、接近させることで、前記第2ロール上の集電体へ前記電極活物質組成物の塗布部と非塗布部とを設けることで、前記電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程と、d) 該パターン状の電極活物質層が形成された集電体をプレスする工程と、e) 所定の大きさに切断する工程と、からなるように、したものである。本発明によれば、既存のダイコート法、又はコンマリバース法などの間欠塗布方法を応用して、高粘度で脆い組成物を塗布量多く、しかもパターン状に塗布でき、プレスでより高密度化することができる電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法が提供される。

請求項7の発明に係わる電気二重層キャパシタは、少なくとも一対の請求項1～2のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入したように、請求項8の発明に係わる電気二重層キャパシタは、請求項3～6のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法で製造した少なくとも一対の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入したように、したものである。本発明によれば、一定の体積の電池ケース内へより多くの活性炭を入れられ、かつ、複数のタブ端子によって抵抗のより少ない電気二重層キャパシタが提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の実施態様について、図面を参照して詳細に説明する。

図1は、本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の模式的な平面図である。

図2は、塗布状態の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の模式的な平面図及

び断面図である。

(基本の構成) 本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極 1 は、図 1 に示すように、集電体 11 へ電極活物質層 13 がパターン状に形成され、該電極活物質層 13 が塗布されていず、集電体 11 が露出している部分に、端子となるタブ 15 が設けられている。図 1 (A) では 1 つの電極活物質層 13 と 1 つのタブが設けられ、図 1 (B) では 2 つの電極活物質層 13 と 2 つのタブを例示しているが、2 つ以上の複数でもよい。

図 2 は、塗布状態の本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極 1 であり、集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とが設けられている。図 2 (A) は塗布状態を示し、集電体 11 へ電極活物質層 13 がパターン状に繰り返し形成されている。該分極性電極 1 の電極活物質層 13 は、集電体 11 の少なくとも一方の面にあればよく、片面でも両面でもよい。電極活物質層 13 のパターンは両面が同じでも、異なってもよい。図 2 (B) は塗布状態の断面図であり、両面に同一パターンに設けられ、図 2 (C) は塗布状態の断面図であり、両面に異なるパターンに設けられている。

本発明の電気二重層キャパシタは図示していないが、少なくとも一対の上記の電気二重層キャパシタ用の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入したものである。通常、第 1 分極性電極、第 1 のセパレータ、第 2 の分極性電極、第 2 のセパレータをこの順に重ねて巻き回したキャパシタ素子と、電解液とをケースへ封入し、第 1 分極性電極及び第 2 の分極性電極の各々のタブ 15 から端子が取り出されている。

【0008】

(製造方法) 本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法は、電極活物質組成物をダイヘッドへ間欠的に供給するダイコート法、電極活物質組成物をダイヘッドへ連続的に供給し、ダイヘッド及び／又は集電体を離間、接近させるダイコート法、又は所定量の電極活物質組成物を第 2 ロール上に沿って走行する集電体へ転移させる際に、第 2 ロールを第 1 ロールから離間、接近させるコンマリバース法などである。該製造方法によって、電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設けることができ

るので、パターン状に電極活物質層を形成することができる。

【0009】

(発明のポイント)

本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極1は、集電体の片面、又は両面へ電極活物質層をパターン状に形成したものであり、パターンの形状や表裏で異なるパターンにもできる。その結果、単位面積当りの電極活物質量を増加することができるが、さらに高密度化するための圧延プレス時の高圧でもシワが発生せず、周期的な非塗布部へタブを溶接できるので導電パスが確保でき抵抗が増加しない。

本発明の電気二重層キャパシタは、一定の体積のケース内へより多くの活性炭を入れられ、かつ、タブ端子による集電抵抗が少ないので、高容量である。

本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法は、既存のダイコート法、又はコンマリバース法を応用して、高粘度で脆い組成物を塗布量多く、しかもパターン状に塗布することである。

【0010】

(分極性電極の材料) 本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極1は、集電体11へ電極活物質層13がパターン状に形成され、集電体11が露出している部分に、端子となるタブ15が設けられている。

集電体11としては、Al、Cu、Cr、Ni、Ag、Auなどの公知の金属箔が適用でき、これらの合金、複数層からなる箔でもよく、また、表面にエッチング処理を施してもよい。その厚さは2～200 μ m、好ましくは8～75 μ m、さらに好ましくは10～50 μ mである。製造工程に耐える機械的強度があれば薄い程よく、実用的には通常、上記の範囲である。

【0011】

電極活物質層13は、比表面積の大きい活性炭、導電助剤、バインダからなり、必要に応じて機能に影響のない範囲で各種の添加物を加えてもよい。

活性炭としては、平均粒径が0.5～30 μ m程度、BET比表面積が500～3000 m^2 程度が好ましく、単独又は異なる活性炭を複数を混合してもよい。活性炭は、粉末状、粒状でもよく、ヤシガラ系、木質系、石炭系、樹脂系など

を原料とする公知の活性炭から適宜選択すればよい。

導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンカーボン、天然黒鉛、人造黒鉛などが適用でき、これらを単独又は複数を混合してもよい。

バインダとしては、カルボキシメチルセルロース (CMC) などのセルロース系、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 又はポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの弗素系樹脂、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、スチレンブタジエンゴムなどのゴム系などが適用でき、これらを単独又は複数を混合してもよい。

【0012】

上記の活性炭、導電助剤、バインダを溶媒へ分散又は溶解して、電極活物質組成物 23 (スラリー、インキともいう) とし、後述する方法で塗布し乾燥して電極活物質層 13 とする。溶媒としては、N-メチルピロリドン、トルエン、メチルアルコール、エチルアルコールメチルエチルケトル、イソプロピルアルコールなどの有機溶剤、又は水などが適用でき、これらを単独又は複数を混合してもよい。

【0013】

セパレータとしては特に限定されるものではなく、公知のマニラ麻、ガラス繊維の混抄紙、ポリプロピレンやポリエチレンなどの多孔性フィルムなどが適用できる。

電解液としては、公知の適用でき、例えば BF_4 、 PF_6 、及び ClO_4 などのリチウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ 塩、及び $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ 塩などの電解質を、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどの溶媒へ分散又は溶解したものである。

【0014】

タブは分極性電極からの電気引出し用のタブで、公知のタブ部材でよく、該タブ部材の羽子板状部で集電体が露出した面へ、例えばかしめなどにより固定すればよい。

ケースは、第1分極性電極、第1のセパレータ、第2の分極性電極、第2のセパレータをこの順に重ねたキャパシタ素子と、電解液とを封入するケースで公知

のケースが適用できる。該ケースには第1分極性電極及び第2の分極性電極の各々のタブ15から端子が取り出されている。

【0015】

本発明の電気二重層キャパシタは、少なくとも一対の上記の電気二重層キャパシタ用の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入したものである。通常、第1分極性電極、第1のセパレータ、第2の分極性電極、第2のセパレータをこの順に重ねて巻き回したキャパシタ素子と、電解液とをケースへ封入し、第1分極性電極及び第2の分極性電極の各々のタブ15から端子が取り出されている。

【0016】

(製造方法) 次に、本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法について説明する。本発明のいずれの塗布方法も、集電体11は長尺のロール体(巻取という)として取り扱われ、まず、それを引き出しながらその一方の面に電極活物質層(表面)13Aを形成し一旦ロール状に巻き取り、次いで再びその巻取から引き出しながら今度は他方の面に電極活物質層(裏面)13Bを形成してロール体に巻き取る。または、当業者がインライン法と呼ぶ、一方の面に電極活物質層(表面)13Aを形成した後に、巻き取らずに、引き続いて他方の面に電極活物質層(裏面)13Bを形成してもよい。該巻取りをプレスし、所定の大きさに切断し、タブが固定される。本発明は、電極活物質層(表面)13Aをパターン状、特に、集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設ける、ことを特徴とする塗布方法である。

【0017】

(コート法) まず、請求項3の発明の製造方法である。

a) 集電体を準備する工程

前述したような、公知で市販されているAl、Cu、Cr、Niなどの、圧延又はメッキ法による金属箔を、集電体11として巻取体で準備する。

【0018】

b) 電極活物質組成物を準備する工程

電極活物質組成物は、前述したように活性炭、導電助剤、及びバインダからな

る。活性炭の量は多い方が電池容量を増加でき、導電助剤の量は導電性が確保できれば少ない方がよく、バインダの量は少ない程抵抗が少なくできるが、全体整合性から、活性炭：導電助剤：バインダ＝80～99質量%：0.5～10質量%：0.5～10質量%程度が好ましい。これらに溶媒を加えて、固形分割合として15～50質量%になるように分散又は溶解して、電極活物質組成物23（インキともいう）とする。分散又は溶解する方法は、特に限定はなく、例えば混練又は分散機、例えば、アトライター、高速インペラー分散機、デスパー、高速ミキサー、リボンブレンダー、コニーダー、インテンシブミキサー、タンブラー、ブレンダー、デスパーザーおよび超音波分散機などが適用できる。また、電極活物質組成物23の粘度は、後述する塗布方法に適するために、25℃で、1000～30000 mPa・s が好ましい。

【0019】

c) 該電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程

集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設けることのできる、各種の間欠塗布方法が適用できる。具体的には、請求項4～6の発明の製造方法で詳細に説明する。

【0020】

d) 該パターン状の電極活物質層が形成された集電体をプレスする工程

（プレス加工）得られた電極活物質層をプレス加工する。該プレス加工により、分極性電極の均質性が向上し、また、薄膜化することによってキャパシタ内に巻き込める分極性電極の面積をより大きくできる。キャパシタの性能に大きく影響を及ぼす一対の各分極性電極をプレス加工することで、高容量化できる。プレス加工は、例えば、金属ロール、弾性ロール、加熱ロールまたはシートプレス機等を用いて行なう。プレス圧力は、通常4903～73550 N/cm²（500～7500 kgf/cm²）、好ましくは29420～49033 N/cm²（3000～5000 kgf/cm²）である。4903 N/cm²（500 kgf/cm²）よりプレス圧力が小さいと電極活物質層の均質性が得られにくく、7

3550 N/cm² (7500 kgf/cm²) よりプレス圧力が大きいと集電体を含めて分極性電極自体が破損してしまう場合がある。電極活物質層は、一回のプレスで所定の厚さにしてもよく、均質性を向上、及び／又は高密度化する目的で数回に分けてプレスしてもよい。

【0021】

ロールプレスの圧力を線圧で管理する場合、加圧ロールの直径に応じて調節するが、通常は線圧を4.9～19614 N/cm (0.5 kgf/cm～2 tf/cm) とする。プレス後の極板の厚さを考慮して、数回に分けてのプレスや多段プレスしてもよい。また、合剤層の乾燥途中で、その表面にポリエチレンテレフタレートフィルム等の表面平滑なフィルムを軽く圧着して再び剥離することによって、電極活物質層の表面を平滑化してもよい。

【0022】

e) 所定の大きさに切断する工程

(切断) 分極性電極の形状は細長く、例えば、コンピュータのバックアップ用の電極であれば、短辺幅は7～300 mm、長辺の長さは50～1000 mm程度である。また、モーター用であれば、短辺幅は50～500 mm程度、長辺の長さは100～5000 mm程度である。このために、上記で説明してきた分極性電極の製造工程は、幅及び長さともに複数個がとれることができる広幅で、長尺の巻取体で加工しているので、プレス加工が終わった段階で、所定の幅及び長さ、又は所定の形状に切断して分極性電極とする。

【0023】

(ダイコート法) まず、請求項4の発明の製造方法である。

請求項4の発明の製造方法は、請求項3の発明のc) 工程に代えて下記のc') 工程としたものである。他の工程は請求項3の発明と同様であるので、該工程のみについて説明する。

c') 該電極活物質組成物をダイヘッドへ間欠的に供給するダイコート法を用いて、前記電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定周期で塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程

図3は、本発明のダイコート法の要部の1実施例を示す断面図である。

本発明のダイコート法（スリットダイ法ともいう）は、図3に図示するように、ダイヘッド31の内部には、液溜部があり一定量の電極活物質組成物23を貯めた後に、所定の幅へ拡幅することで、実質的に均一な厚さとして、ダイヘッド31の先端に設けたダイリップ33から電極活物質組成物23を吐出する。ダイリップ33の先端と集電体11とのクリアランスを一定間隔を保つように、ダイヘッド31を設置することで、電極活物質組成物23が集電体11へ均一に塗布できる。一方、集電体11はバックアップロール35に巻き付いて、バックアップロール35の駆動又は他の駆動力で走行している。該走行方向を集電体11流れ方向とする。前記のダイリップ33から吐出された電極活物質組成物23は、走行する集電体11と接触して該集電体11上へ転移する。

【0024】

この際に、電極活物質組成物23をダイヘッド31へ間欠的に供給することで、前記電極活物質組成物23を集電体11へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定期間で塗布部と非塗布部とを設けて、パターン状に電極活物質組成物層23を塗布できる。電極活物質組成物23を間欠的に供給する方法は、電極活物質組成物層23が満たされたインキパンから、インキ供給ポンプ39で切替弁37を介してダイヘッド31へ供給する。ここで塗布時には切替弁37で、塗布時の電極活物質組成物の流れ25Aとしてダイヘッド31へ供給できる。非塗布時には切替弁37を切り替えて、非塗布時の電極活物質組成物の流れ25Bとしてインキパンへ戻すので、ダイヘッド31へ供給されない。

【0025】

このようにして、電極活物質組成物23は、集電体11上へパターン状に、電極活物質組成物（パターン状）23Aが形成される。該パターンの形状は、供給の間欠比率、集電体11の走行速度、及びダイヘッド31の所定幅を適宜選択すればよい。また、電極活物質組成物23の塗布量の設定は、電極活物質組成物23の供給量、集電体11の走行速度、ダイリップ33と集電体11との間隔を適宜選択すればよい。通常、ダイリップ33と集電体11との間隔は50～500 μm 、また、ダイヘッド31中の電極活物質組成物23を実質的に均一な厚さで

所定の幅へ拡張するために、ダイリップ33へ至るリップランドのクリアランスは100~1000 μ m程度、好ましくは200~600 μ mである。

【0026】

集電体11上に塗布された電極活物質組成物（パターン状）23Aは、図示していない乾燥部で乾燥される。該乾燥における熱源としては、熱風、赤外線、遠赤外線、マイクロ波、高周波、或いはそれらを組み合わせて利用できる。乾燥工程において集電体をサポート又はプレスする金属ローラーや金属シートを加熱して放出させた熱によって乾燥してもよい。

【0027】

請求項5の発明の製造方法は、請求項3の発明のc)工程に代えて下記のc')工程としたものである。他の工程は請求項3の発明と同様であるので、該工程のみについて説明する。

c') 電極活物質組成物をダイヘッドへ連続的に供給し、ダイヘッド及び／又は集電体を離間、接近させて塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程

図4は、本発明のダイコート法の要部の他の実施例を示す断面図である。

集電体11はバックアップロール35に巻き付いて、バックアップロール35の駆動又は他の駆動力で走行している。該バックアップロール35は、ダイリップ33から離間及び接近動作47が可能に構成されている。ここで、該バックアップロール35が離間すると、その上で走行する集電体11はダイリップ33と離れてしまい、電極活物質組成物23は該集電体11上へ転移できず、非塗布部となる。また、該バックアップロール35が接近すると、その上で走行する集電体11はダイリップ33に近づいて、電極活物質組成物23が該集電体11上へ転移して塗布部となる。また、ダイヘッド31を、バックアップロール35から離間及び接近動作が可能に構成しても、同様に間欠的に塗布できる。

該パターンの形状は、バックアップロール35が離間接近の比率、集電体11の走行速度、及びダイヘッド31の所定幅を適宜選択すればよい。また、電極活物質組成物23の塗布量の設定は、電極活物質組成物23の供給量、集電体11の走行速度、ダイリップ33と集電体11との間隔を適宜選択すればよい。

【0028】

(コンマリバース法) 請求項6の発明の製造方法は、請求項3の発明のc)工程に代えて下記のc') 工程としたものである。他の工程は請求項3の発明と同様であるので、該工程のみについて説明する。

c') 該電極活物質組成物を第1のロール上へ供給しコンマヘッドで掻き取って所定量とし、該所定量の電極活物質組成物を第2ロール上に沿って走行する集電体へ転移させるコンマリバース法で、前記所定量の電極活物質組成物を第2ロール上に沿って走行する集電体へ転移させる際に、第2ロールを第1ロールから離間、接近させることで、前記第2ロール上の集電体へ前記電極活物質組成物の塗布部と非塗布部とを設けることで、前記電極活物質組成物を集電体へ、該集電体の塗布流れ方向へ所定期間で塗布部と非塗布部とを設けることで、パターン状に電極活物質組成物層を塗布し乾燥する工程

【0029】

図5は、本発明のコンマリバース法の要部の1実施例を示す断面図である。

本発明のコンマリバース法は、図5に図示するように、固定堰とコーティングロール41との間のインキ溜に電極活物質組成物23(インキ)が満たされており、該電極活物質組成物23は、図示していない駆動力で回転するコーティングロール41上へ転移し、所定のクリアランスを有するコンマヘッド43で掻き取られ、実質的に均一で所定の厚さとする。一方、集電体11はバックアップロール45に巻き付いて、バックアップロール35の駆動又は他の駆動力で、コーティングロール41の回転方向とは逆走行(リバース)しており、該走行方向を集電体11流れ方向とする。前記の所定厚さの電極活物質組成物23は、走行する集電体11と接触すると該集電体11上へ転移する。

【0030】

該バックアップロール45は、コーティングロール41から離間及び接近動作47が可能に構成されている。ここで、バックアップロール45が離間すると、その上で走行する集電体11はコーティングロール41と離れてしまい、電極活物質組成物23は該集電体11上へ転移できず、非塗布部となる。また、該バックアップロール45が接近すると、その上で走行する集電体11はコーティング

ロール 4 1 に近づいて、電極活物質組成物 2 3 が該集電体 1 1 上へ転移して塗布部となる。ダイヘッド 3 1 を、バックアップロール 3 5 から離間及び接近動作が可能に構成しても、同様に間欠的に塗布できる。

該パターンの形状は、バックアップロール 4 5 が離間接近の比率、インキ堰の左右堰による所定幅、及び集電体 1 1 の走行速度を適宜選択すればよい。また、電極活物質組成物 2 3 の塗布量の設定は、電極活物質組成物 2 3 の組成が一定であれば、コーティングロール 4 1 とコンマヘッド 4 3 のクリアランス、コーティングロール 4 1 とバックアップロール 4 5 (集電体 1 1) の走行速度差を適宜選択すればよい。

【 0 0 3 1 】

(電極活物質層の厚み) いずれの塗布方法においても、電極活物質層の厚さが薄いと、一定体積の電池ケース内に入る活性炭が減るので電池容量が下がる。また、電極活物質層の厚さが厚いと、集電体から距離が大きくなるので抵抗が上がってしまう。塗布部と非塗布部の長さは特に制限はないが、塗布部の長さは 1 0 mm ~ 5 0 mm 程度が好ましく、必要な容量、電池ケースのサイズに合わせて適宜選択すればよい。非塗布部の長さはタブ部材が取り付けられればよく、5 ~ 5 0 mm 程度が好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、集電体 1 1 の一方の面のパターン状塗布部 (電極活物質層 1 3 A) を設け、さらに、他方の面にもパターン状塗布部 (電極活物質層 1 3 B) を設けてもよい。表裏の塗布方法は本発明のいずれの方法でもよく、また、組合わせもよい。パターンの形状及び／又はパターンの間隔及び／又は位置関係は、表裏で同じでも、異なってもよい。パターンの形状及び／又はパターンの間隔及び／又は位置関係の調節は、センサで測長しながら塗布作業し、適正となるように随時補正することが好ましい。

電気二重層キャパシタの容量は、集電体 1 1 の両面に電極活物質層 1 3 A 及び電極活物質層 1 3 B を設け、かつプレスすることで、体積あたりの容量を向上させることができる。

【 0 0 3 3 】

【実施例】

(実施例 1、ダイコート法、表裏同じパターンの分極性電極)

活性炭 (B E T 比表面積 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $8 \mu\text{m}$) 80 質量%と、アセチレンブラック (導電助剤) 10 質量%と、CMC (バインダ) 2 質量%と、及びスチレンブタジエンゴム 8 質量%からなる固形分が、35 質量%となるように、水溶媒を加えて分散又は溶解して、電極活物質組成物 (インキ) とした。

該電極活物質組成物 (インキ) を、集電体として厚さが $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の一方の面 (表面とする) に、明細書中で説明したダイコート法 (電極活物質組成物 (インキ) の間欠供給法) で、塗布部の幅が 500 mm 、塗布部の流れ方向長さが 500 mm 、非塗布部の流れ方向長さ (集電体が露出している) が 50 mm の繰り返しパターンを、塗布量が $50 \text{ g}/\text{m}^2$ になるように、巻取で連続的に塗布し乾燥した。

該巻取の裏面に、上記電極活物質組成物 (インキ) を、ダイコート法 (電極活物質組成物 (インキ) の間欠供給法) で、塗布部の幅が 500 mm 、塗布部の流れ方向長さが 500 mm 、非塗布部の流れ方向長さ (集電体が露出している) が 50 mm の繰り返しパターンを、表面の位置と合致させて、塗布量が $50 \text{ g}/\text{m}^2$ になるように、連続的に塗布し乾燥した。

該巻取を、ロールプレス機で両面塗布部の厚みが $100 \mu\text{m}$ になるようにプレスした。所定寸法に切り抜いて、分極性電極とした。

【0034】

(実施例 2、ダイコート法、表裏異なるパターンの分極性電極)

裏面の塗布部の流れ方向長さが 400 mm 、非塗布部の流れ方向長さ (集電体が露出している) が 150 mm とし、塗布部のスタートのみを表面の位置と合致させ、かつ、塗布方法としてダイコート法 (バクアップロールの離間、接近法) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、分極性電極を得た。

【0035】

(比較例 1、ダイコート法、ベタ塗布後テープ剥離の分極性電極)

塗布方法としてダイコート法を用いるが、集電体の表面に、塗布の流れ方向に全面に塗布した後に、公知のテープ剥離法で塗布部の流れ方向長さ 500 mm に

続き、同流れ方向長さ（集電体が露出している）が 5 0 mm の非塗布部の繰り返しになるように非塗布部を設け、該巻取の裏面にも同様に、塗布部と非塗布部を設ける以外は、実施例 1 と同様にして、分極性電極を得た。

【 0 0 3 6 】

（実施例 3、コンマリバース法、表裏同じパターンの分極性電極）

活性炭（BET 比表面積 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $8 \mu\text{m}$ ）80 質量％と、アセチレンブラック（導電助剤）10 質量％と、CMC（バインダ）2 質量％と、及びスチレンブタジエンゴム 8 質量％からなる固形分が、35 質量％となるように、水溶媒を加えて分散又は溶解して、電極活物質組成物（インキ）とした。

該電極活物質組成物（インキ）を、集電体として厚さが $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の一方の面（表面とする）に、明細書中で説明したコンマリバース法（間欠塗布法）で、塗布部の幅が 500 mm、塗布部の流れ方向長さが 500 mm、非塗布部の流れ方向長さ（集電体が露出している）が 50 mm の繰り返しパターンを、塗布量が $50 \text{ g}/\text{m}^2$ になるように、巻取で連続的に塗布し乾燥した。

該巻取の裏面に、上記電極活物質組成物（インキ）を、コンマリバース法（間欠塗布法）で、塗布部の幅が 500 mm、塗布部の流れ方向長さが 500 mm、非塗布部の流れ方向長さ（集電体が露出している）が 50 mm の繰り返しパターンを、表面の位置と合致させて、塗布量が $50 \text{ g}/\text{m}^2$ になるように、連続的に塗布し乾燥した。

該巻取を、ロールプレス機で両面塗布部の厚みが $100 \mu\text{m}$ になるようにプレスした。所定寸法、流れ方向 550 mm × 幅方向 50 mm に切り抜いて、分極性電極とした。

【 0 0 3 7 】

（実施例 4、コンマリバース法、表裏異なるパターンの分極性電極）

裏面の塗布部の流れ方向長さが 400 mm、非塗布部の流れ方向長さ（集電体が露出している）が 150 mm とし、塗布部のスタートのみを表面の位置と合致させる以外は、実施例 3 と同様にして、分極性電極を得た。

【 0 0 3 8 】

（比較例 2、コンマリバース法、ベタ塗布後テープ剥離の分極性電極）

塗布方法としてコンマリバース法を用いるが、集電体の表面に、塗布の流れ方向に全面に塗布した後に、公知のテープ剥離法で塗布部の流れ方向長さ 5 0 0 m m に続き、同流れ方向長さ（集電体が露出している）が 5 0 m m の非塗布部の繰り返しになるように非塗布部を設け、該巻取の裏面にも同様に、塗布部と非塗布部を設ける以外は、実施例 3 と同様にして、分極性電極を得た。

【 0 0 3 9 】

（分極性電極の評価）非塗布部のタブ付け性、塗布部の厚さの均一性、プレス時のシワ発生状況で評価した。非塗布部のタブ付け性はインキ残りとはタブ付けの可否で行い、インキ残りは目視で観察し、実施例及び比較例の分極性電極の非塗布部に、電極活物質組成物（インキ）がインキ残りしているものを不合格とし×印、インキ残りしていないものを合格とし○印とした。タブ付け性は、非塗布部へ公知の方法でタブ付けし、タブ付けできるものを合格とし○印、タブ付けできないものを不合格とし×印とした。

塗布部の厚さの均一性は、塗布開始位置から 1 m m 間隔で、及び、塗布終了位置から 1 m m 間隔で遡りながら、電極活物質層の厚さを測定し、前後の厚みが 1 0 μ m 以下となる距離を求めた。プレスのシワは目視で観察した。

表 1 へ結果を記載したように、実施例 1 ～ 4 では、インキ残りがなく、問題なくタブ付けでき、塗布厚みの均一性も合格であった。比較例 1 ～ 2 ではインキをほとんど剥がすことができず、インキ残りして、タブ付けできなかった。プレス時のシワは実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 2 のいずれでも発生しなかった。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

評価項目		実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	比較例2
非塗布部	インキ残り	○	○	×	○	○	×
	タブ付け	○	○	×	○	○	×
塗布部厚さの均一性	塗布開始	2mm	2mm	—	2mm	2mm	—
	塗布終了	3mm	3mm	—	3mm	3mm	—

【 0 0 4 1 】

（実施例 5、実施例 1 の分極性電極を用いたキャパシタ）

2枚の実施例1の分極性電極を用い、それぞれの非塗布部にタブをつけた後に、2枚セパレータを介して巻き回し、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート1mol/lプロピレンカーボネート溶液とともにケースへ挿入し、前記それぞれのタブをケースの端子部と接続して、封止して電気二重層キャパシタとした。

【0042】

(実施例6、実施例2の分極性電極を用いたキャパシタ)

実施例2の分極性電極を用いる以外は、実施例5と同様にして、電気二重層キャパシタを得た。

【0043】

(実施例7、実施例3の分極性電極を用いたキャパシタ)

実施例3の分極性電極を用いる以外は、実施例5と同様にして、電気二重層キャパシタを得た。

【0044】

(実施例8、実施例4の分極性電極を用いたキャパシタ)

実施例4の分極性電極を用いる以外は、実施例5と同様にして、電気二重層キャパシタを得た。

【0045】

なお、比較例1～2の分極性電極にはタブ付けできなかったもので、電気二重層キャパシタとすることができなかった。

【0046】

(電気二重層キャパシタの評価)

実施例5～8の電気二重層キャパシタを、電流2.5Vで30分間充電し、7mA/cm²に固定して0Vまでの放電を、5サイクル行なったが、いずれも正常に機能した。また、実施例5～8の電気二重層キャパシタの容量は、従来の容量130Fと比較して、140Fへアップした。

【0047】

【発明の効果】

本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極は、集電体の片面、又は両面へ

電極活物質層をパターン状に形成でき、パターンの形状や表裏で異なるパターンにもできる。その結果、単位面積当りの電極活物質量を増加することができ、さらに高密度化するための圧延プレス時の高圧でもシワが発生せず、周期的な非塗布部へタブを溶接できるので導電パスが確保でき抵抗が増加しない。

本発明の電気二重層キャパシタは、一定の体積のケース内へより多くの活性炭を入れられ、かつ、複数のタブ端子によって抵抗をより少なくできる。

本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の製造方法によれば、既存のダイコート法、又はコンマリバース法を応用して、高粘度で脆い組成物を塗布量多く、しかもパターン状に塗布でき、プレスでより高密度化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の模式的な平面図である。

【図 2】 塗布状態の電気二重層キャパシタ用の分極性電極の模式的な平面図及び断面図である。

【図 3】 本発明のダイコート法の要部の 1 実施例を示す断面図である。

【図 4】 本発明のダイコート法の要部の他の実施例を示す断面図である。

【図 5】 本発明のコンマリバース法の要部の 1 実施例を示す断面図である。

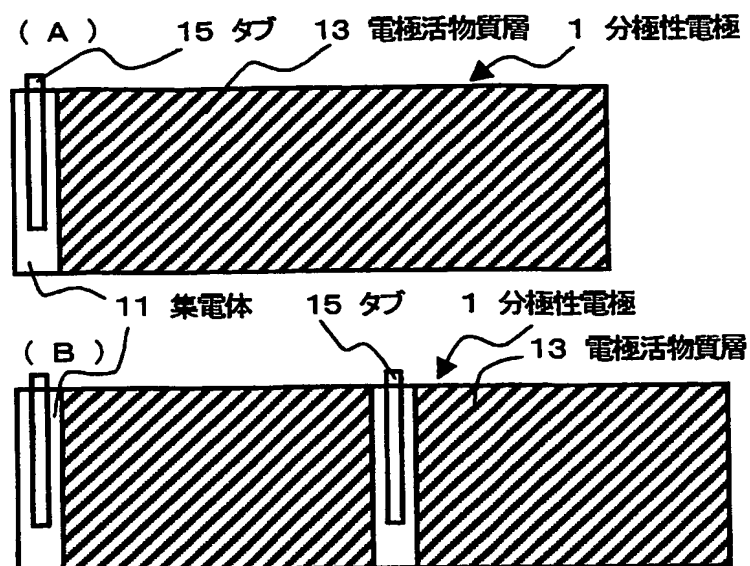
【符号の説明】

- 1 分極性電極
 - 1 1 集電体
 - 1 3、1 3 A、1 3 B 電極活物質層
 - 1 5 タブ
 - 2 3 A 電極活物質層 (パターン状)
 - 2 5 A 塗布時の電極活物質組成物の流れ
 - 2 5 B 非塗布時の電極活物質組成物の流れ
- 3 1 ダイヘッド
- 3 3 ダイリップ
- 3 5、4 5 バックアップロール

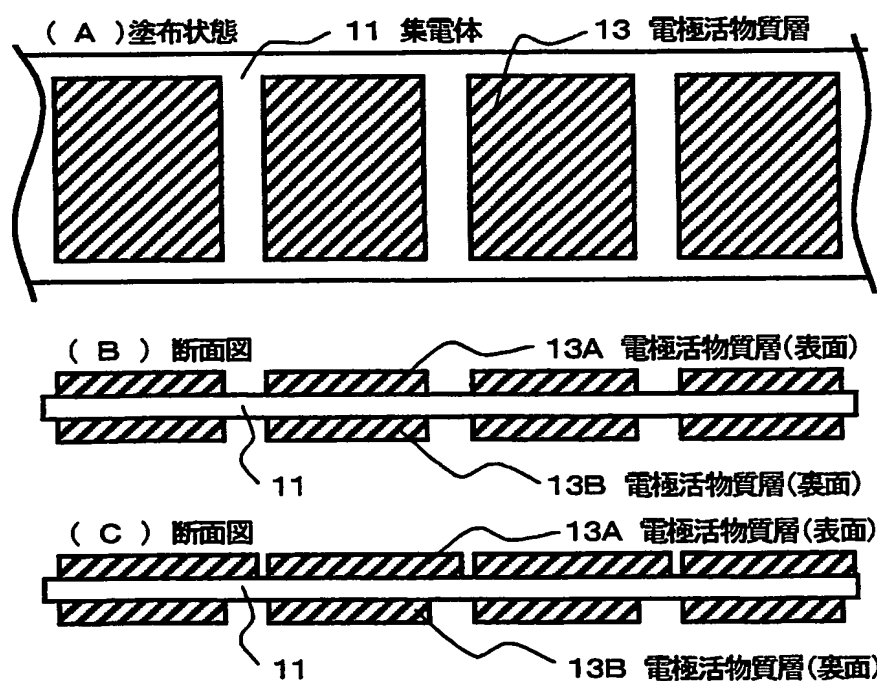
- 3 7 切替弁
- 3 9 インキ供給ポンプ
- 4 1 コーティングロール
- 4 3 コンマヘッド
- 4 7 離間接近動作

【書類名】 図面

【図 1】

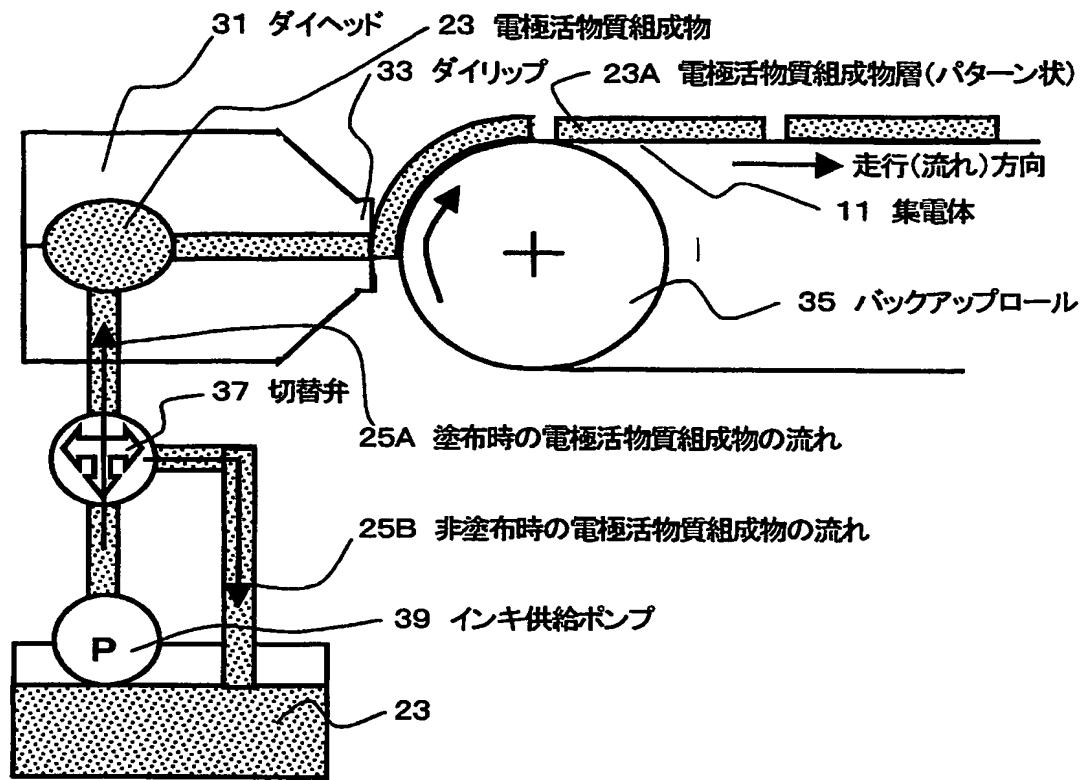


【図 2】

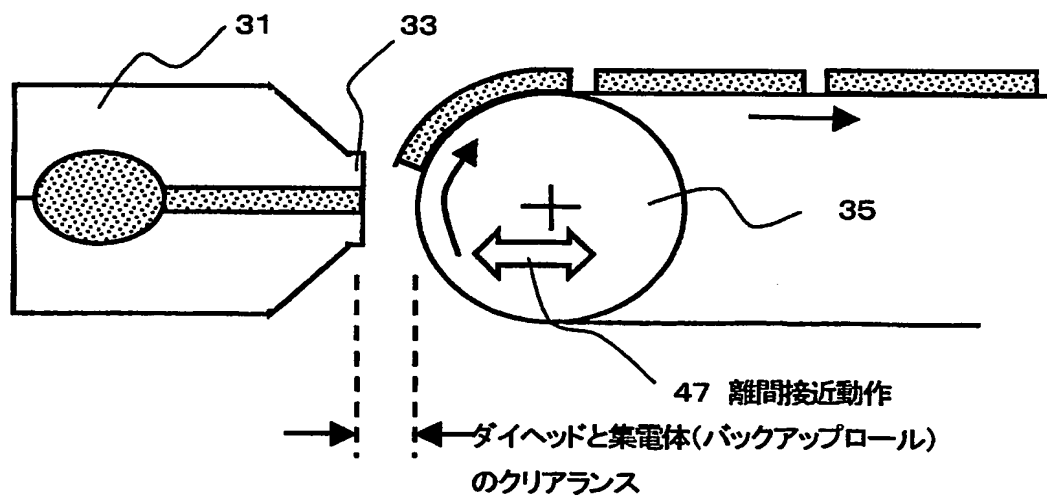


BEST AVAILABLE COPY

【図 3】

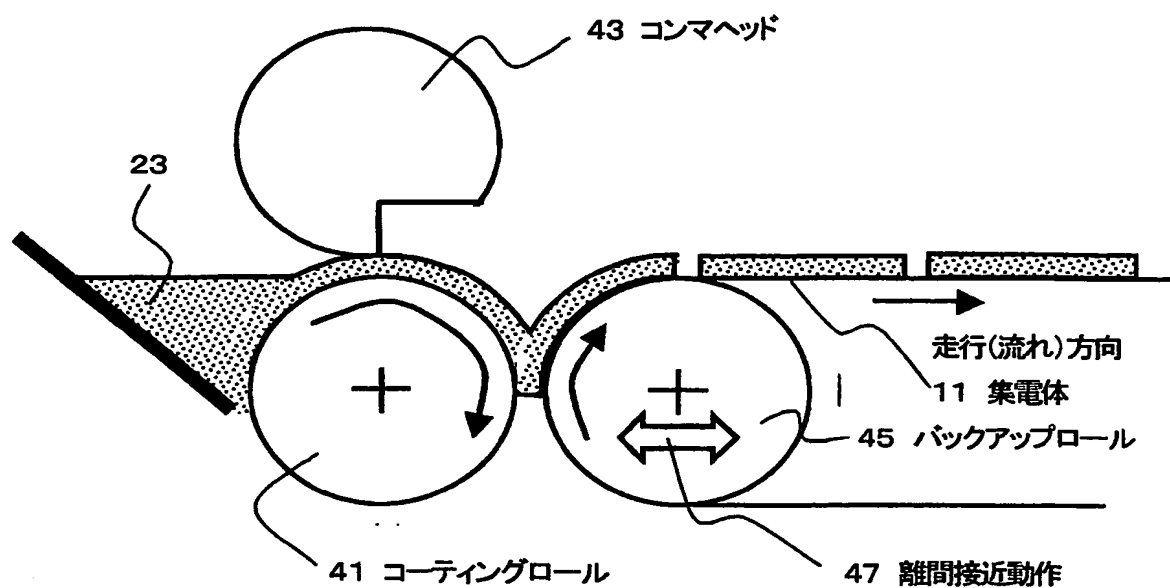


【図 4】



BEST AVAILABLE COPY

【図 5】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】 【課題】

活性炭をより多く含む電極活物質層を設けても集電抵抗が少なく高容量を有する電気二重層キャパシタ電極及びその製造方法、並びに電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】

ダイコート法又はコンマリバーズ法で間欠的に塗布することで、電極活物質層が少なくとも集電体の一方の面へパターン状に設けられ、該パターン形状が少なくとも集電体の長辺方向へ間欠的に形成されてなる分極性電極、及び少なくとも一对の分極性電極、セパレータ、電解液をケースへ封入した電気二重層キャパシタを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2002-363921

出願人履歴情報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏名

大日本印刷株式会社

BEST AVAILABLE COPY